

Doc. 1-1 on ss 13 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Stabilised sodium percarbonate particles - with coating of peroxy-boron cpd. obtd. by reacting tetra- or penta-borate with hydrogen peroxide

Patent Number : DE4311944

International patents classification : C01B-000/00 C01B-015/10 C11D-003/39 C11D-003/395 C11D-017/00 C11D-017/06 D06L-003/02

• Abstract :

DE4311944 A An encased Na percarbonate particle comprises (a) a core of Na percarbonate, and (b) a casing of a B cpd. with a peroxy gp., comprising a reaction prod. from a di-alkali metal tetraborate or alkali metal pentaborate with aq. H₂O₂.

USE - Washing, cleaning and bleaching compns. contg. the encased Na percarbonate are claimed.

ADVANTAGE - The particles are stabilised and show less loss of active O₂ on storage than Na percarbonate particles with a perborate casing.

(Dwg. 0/0)

EP-693039 B Coated sodium percarbonate particles comprising a core substantially consisting of sodium percarbonate and a coating, which contains at least one peroxy-containing boron compound, characterised in that one or more reaction products from the reaction of a dialkali metal tetraborate or an alkali metal pentaborate with aqueous hydrogen peroxide are present as the peroxy-containing boron compound. (Dwg. 0/0)

US5658873 A Coated sodium percarbonate particles comprising

a core;

a coating material that coats the surface of said core;

said core consisting essentially of sodium percarbonate;

said coating material containing at least one peroxygen-containing boron compound, wherein said coating material comprises 1-30% by weight based on sodium percarbonate;

wherein said peroxygen-containing boron compound comprises one or more reaction products of a dialkali metal tetraborate and hydrogen peroxide, or alkali metal pentaborate and hydrogen peroxide and wherein said peroxygen-containing boron compound in the coating is a perborax with the general formula Na₂B₄O₇.n H₂O₂.m H₂O where n is an integer of 1-4 and m is an integer of 0-9. (Dwg. 0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4311944 A1 19941013 DW1994-40 C01B-015/10 9p * AP: 1993DE-4311944 19930410

WO9424044 A1 19941027 DW1994-42 C01B-015/10 Ger 36p

AP: 1994WO-EP00576 19940228 DSNW: AU BG BR BY CA CN

CZ FI HU JP KR NO PL RO RU SK UA US DSRW: AT BE CH

DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU9462078 A 19941108 DW1995-07 C01B-015/10 FD: Based

on WO9424044 AP: 1994AU-0062078 19940228

FI9504808 A 19951009 DW1996-01 C01B-000/00 AP: 1994WO-

EP00576 19940228; 1995FI-0004808 19951009

EP-693039 A1 19960124 DW1996-09 C01B-015/10 Ger FD:

Based on WO9424044 AP: 1994EP-0909085 19940228; 1994WO-

EP00576 19940228 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE

TW-265320 A 19951211 DW1996-09 C01B-015/10 AP:

1994TW-0101684 19940228

CZ9502498 A3 19960417 DW1996-23 C01B-015/10 AP:

1995CZ-0002498 19940228

JP08508707 W 19960917 DW1997-04 C01B-015/10 23p FD:

Based on WO9424044 AP: 1994JP-0522658 19940228; 1994WO-

EP00576 19940228

EP-693039 B1 19970730 DW1997-35 C01B-015/10 Ger 12p FD:

Based on WO9424044 AP: 1994EP-0909085 19940228; 1994WO-

EP00576 19940228 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL PT SE

US5658873 A 19970819 DW1997-39 C11D-003/39 7p FD:

Based on WO9424044 AP: 1994WO-EP00576 19940228; 1995US-

0525782 19951002

DE59403562 G 19970904 DW1997-41 C01B-015/10 FD: Based

on EP-693039; Based on WO9424044 AP: 1994DE-5003562

19940228; 1994EP-0909085 19940228; 1994WO-EP00576

19940228

CN1120832 A 19960417 DW1997-45 C01B-015/10 AP:

1994CN-0191734 19940228

ES2106515 T3 19971101 DW1997-50 C01B-015/10 FD: Based

on EP-693039 AP: 1994EP-0909085 19940228

Priority n° : 1993DE-4311944 19930410

Covered countries : 35

Publications count : 13

Cited patents : DE2651442; EP-487256; FR2255367; FR2419252;

FR2528447; GB1575792 1.Jnl.Ref

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (DEGS) DEGUSSA AG

Inventor(s) : BERTSCH-FRANK B; BEWERSDORF M; KLASSEN

C; LIESER T; MULLER K; BERTSCH FB; KLASSEN CJ;

MUELLER K; BERTSCHFRANK B

• Accession codes :

Accession N° : 1994-317875 [40]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-144800

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B01B E31-E

Derwent Classes : D25 E34

• Update codes :

Basic update code : 1994-40

Equiv. update code : 1994-42; 1995-07;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1996-01; 1996-09; 1996-23; 1997-35; 1997-39; 1997-41; 1997-45; 1997-50

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C01B 15/10, C11D 17/00, 3/39	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/24044 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Oktober 1994 (27.10.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00576 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 1994 (28.02.94)	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: P 43 11 944.1 10. April 1993 (10.04.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERTSCH-FRANK, Birgit [DE/DE]; Scheffelstrasse 4 c, D-79618 Rheinfelden (DE). KLASSEN, Claas-Jürgen [DE/DE]; Frankfurter Strasse 23, D-63517 Rodenbach (DE). LIESER, Thomas [DE/DE]; Treuener Strasse 1, D-63457 Hanau (DE). MÜLLER, Klaus [DE/DE]; In den Stümpfen 11, D-63594 Hasselroth (DE). BEWERSDORF, Martin [DE/DE]; Kasseler Strasse 22, D-63571 Gelnhausen (DE).	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: ENCAPSULATED SODIUM PERCARBONATE PARTICLES, METHOD OF PRODUCING THEM, AND WASHING-AGENT, CLEANING-AGENT AND BLEACHING-AGENT COMPOSITIONS CONTAINING THEM (54) Bezeichnung: UMHÜLLTE NATRIUMPERCARBONATPARTIKEL, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND SIE ENTHALTENDE WASCH-, REINIGUNGS- UND BLEICHMITTELZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract <p>Sodium percarbonate is often used, in the form of encapsulated particles, in washing and cleaning agents in order to increase their shelf life. Sodium percarbonate particles encapsulated as proposed by the invention have an envelope containing the products of the reaction between a di-alkali-metal tetraborate or alkali-metal pentaborate and aqueous hydrogen peroxide. Preferred envelope components are perborax compounds of the formula $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ in which n is 1 or 4. The encapsulated sodium percarbonate particles are produced by coating the percarbonate particles using a solution containing the specified reaction products. Washing, bleaching and cleaning agents containing sodium percarbonate particles encapsulated as proposed by the invention are characterized by their very long shelf life.</p> (57) Zusammenfassung <p>Natriumpercarbonat wird zwecks Erhöhung der Lagerstabilität in Wasch- und Reinigungsmitteln oft in Form umhüllter Partikel eingesetzt. Erfindungsgemäße umhüllte Natriumpercarbonatpartikel weisen eine Umhüllung auf, welche Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Dialkalimetalltetraborats oder Alkalimetallpentaborats mit wäßrigem Wasserstoffperoxid enthält. Bevorzugte Hüllkomponenten sind: Perborax der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$ mit n gleich 2 oder 4. Die Herstellung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel erfolgt durch Coaten der Percarbonatpartikel unter Verwendung einer die genannten Reaktionsprodukte enthaltenden Lösung. Erfindungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität aus.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, Verfahren zu deren Herstellung und sie enthaltende Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen

Beschreibung

Die Erfindung richtet sich auf umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, deren Umhüllung eine persauerstoffhaltige Borverbindung enthält, welche dem Natriumpercarbonat eine hohe Lagerstabilität verleiht. Weitere Gegenstände betreffen ein Verfahren zur Herstellung der umhüllten Natriumpercarbonatpartikel durch Aufbringen einer oder mehrerer Hüllkomponenten, insbesondere in Form einer diese enthaltenden wäßrigen Lösung, auf das zu umhüllende Natriumpercarbonat, sowie erfindungsgemäße umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen.

Natriumpercarbonat ($2 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}_2$) findet als Aktivsauerstoffkomponente in Wasch-, Bleich- und Reinigungsmitteln Verwendung. Aufgrund der ungenügenden Lagerstabilität des Natriumpercarbonats in warm-feuchter Umgebung sowie in Gegenwart verschiedener Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten muß Natriumpercarbonat gegen den Verlust an Aktivsauerstoff (O_2) stabilisiert werden. Ein wesentliches Prinzip zur Stabilisierung besteht darin, die Natriumpercarbonatteilchen mit einer Hülle aus stabilisierend wirkenden Komponenten zu umgeben:

- 2 -

So ist bekannt, Natriumpercarbonat mit Paraffin oder Polyethylenglykol zu überziehen, wodurch aber keine ausreichende Langzeitstabilität erreicht und zusätzlich die Wasserlöslichkeit in unerwünschter Weise vermindert wird. Auch die Ausbildung einer Hülle aus Alkalisilikat auf den Natriumpercarbonatteilchen, wie sie in der DE-OS 26 52 776 vorgeschlagen wird, führt zu keiner ausreichenden Stabilisierung und zusätzlich zu einem unerwünschten Anteil an unlöslichen Bestandteilen. Gemäß den aus der DE-OS 24 17 572 bzw. DE-OS 26 22 610 bekannten Verfahren werden als Hüllkomponenten Natriumsulfat und Natriumcarbonat bzw. Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Natriumsilikat verwendet, wobei die Verfahren darauf beruhen, eine Lösung der Hüllkomponenten in einem Wirbelschichttrockner auf Natriumpercarbonatteilchen aufzusprühen. Für eine praxisnahe Stabilisierung ist eine hohe Hüllmaterialmenge erforderlich, was dementsprechend zu einer großen Minderung des Aktivsauerstoffgehalts führt.

Während aus der DE-PS 28 00 916 bekannt ist, zur Stabilisierung von Natriumpercarbonat ein Hüllmaterial zu verwenden, das mindestens eine Borverbindung aus der Metaborsäure, Orthoborsäure und Tetraborsäure umfassende Gruppe enthält, wird die damit erzielbare Stabilisierungswirkung in der DE-OS 33 21 082 ausweislich der dort angegebenen Vergleichsbeispiele als unzureichend bezeichnet und demgegenüber Natriumpercarbonat mit einer Natriumborat enthaltenden Hülle als vorteilhaft herausgestellt. Wie die Erfinder der vorliegenden Anmeldung beim Nacharbeiten von

- 3 -

Beispielen der DE-OS 33 21 082 feststellten, mußten, um eine ausreichende Stabilität zu erzielen, das Borat und gegebenenfalls weitere Hüllkomponenten in einer solchen Menge in der Hülle enthalten sein, daß der verfügbare Aktivsauerstoffgehalt des so stabilisierten Natriumpercarbonats stets unter 14 Gew.-% lag. Eine Weiterentwicklung der Stabilisierung unter Verwendung von Boraten wird in der EP-A 0 487 256 beschrieben, jedoch ist das dort offenbarte Coatungsverfahren mindestens zweistufig und somit technisch aufwendig.

Schließlich lehrt die DE-AS 24 58 326 ein Verfahren zum Stabilisieren von Natriumpercarbonat, wobei die Lagerstabilität des reinen Produktes als auch in Mischung mit Reinigungsmitteln erhöht wird: Hierbei wird das Natriumpercarbonat mit einer hydrophoben flüssigen organischen Verbindung, welcher Natriumperboratpulver zugesetzt wird, überzogen. Nachteilig an diesem Verfahren ist das Erfordernis, eine hydrophobe flüssige organische Verbindung einsetzen zu müssen, welche ggf. zwecks besserer Handhabung mit einem niederen Alkohol verdünnt werden muß; zudem sind die Aufwandmengen an Beschichtungschemikalien, nämlich 5 bis 20 Gew.-% Natriumperborat und 5 bis 10 Gew.-% hydrophobe organische Verbindung, jeweils bezogen auf Natriumpercarbonat, sehr hoch.

Natriumpercarbonat-Schichtpartikel, die aus einem Natriumpercarbonatkern und einer Umhüllung aus Natriumperborat der allgemeinen Formel $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, wobei n kleiner 3 ist, besteht, sind aus der DE-PS 26 51 442 bekannt; gemäß der DE-PS 27 12 139

- 4 -

kann die Umhüllung zusätzlich Natriumsilikat und andere wasserbindende Stoffe enthalten. Zur Herstellung der genannten Natriumpercarbonat-Schichtpartikel wird Natriumpercarbonat zunächst mit so wenig Wasser oder einer wäßrigen Natriumsilikatlösung benetzt, daß die Tetrahydratbildung des Natriumperborats nicht erreicht wird, und anschließend mit entwässertem Natriumperborat belegt. Eine Weiterbildung des zuvor skizzierten Verfahrens ist der DE-PS 28 10 379 zu entnehmen: Hierbei wird Natriumpercarbonat mit einer wäßrigen Lösung von Natriumperborat, die 50 bis 500 g Natriumperborattetrahydrat pro l Lösung bei 40 bis 60 °C enthält, und einer Natriumsilikatlösung besprüht und anschließend das eingeführte Wasser ganz oder teilweise wieder entfernt.

Das zuvor skizzierte Verfahren läßt sich, wie in der noch nicht veröffentlichten DE-Patentanmeldung P 43 06 399.3 gelehrt wird, technisch wesentlich vereinfachen, indem im Naßverfahren hergestelltes Natriumpercarbonat in einer Fest-Flüssig-Trennvorrichtung nach zumindest teilweiser Abtrennung der Mutterlauge mit einer Natriumperborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) enthaltenden Lösung gewaschen wird. Trotz geringer Beschichtungsmenge wird eine hohe Aktivsauerstoffstabilität bei der Lagerung im Gemisch mit einem üblichen zeolithhaltigen Waschmittelturmpulver erhalten.

- 5 -

Gegenüber einer Umhüllung von Natriumpercarbonat mit Boraten oder Borsäure, hat eine Perboratmono- oder tetrahydrat enthaltende Umhüllung den Vorteil, daß damit der Aktivsauerstoffgehalt der Natriumpercarbonatpartikel kaum gemindert wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, die Stabilisierung von Natriumpercarbonat unter Verwendung neuer persauerstoffhaltiger Borverbindungen weiter zu verbessern und neue umhüllte Natriumpercarbonatpartikel bereitzustellen, welche bei gleichem Borgehalt in Mischung mit Waschmittelbestandteilen eine höhere Aktivsauerstoffstabilität bei der Lagerung gewährleisten als vorbekannte, eine perborathaltige Umhüllung aufweisende Natriumpercarbonatpartikel.

Gefunden wurden umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, bestehend aus einem Kern aus im wesentlichen Natriumpercarbonat und einer Umhüllung, welche mindestens eine persauerstoffhaltige Borverbindung enthält, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß als persauerstoffhaltige Borverbindung ein oder mehrere Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Dialkalimetalltetraaborats oder Alkalimetallpentaborats mit wäbrigem Wasserstoffperoxid anwesend sind.

- 6 -

Der Kern der umhüllten Partikel besteht im wesentlichen aus Natriumpercarbonat. Unter dem Begriff "im wesentlichen" wird verstanden, daß das Natriumpercarbonat produktionsbedingte

Nebenbestandteile, wie beispielsweise Soda und in geringer Menge Kochsalz sowie Kristallisationsverzögerer, beispielsweise ein Metaphosphat oder eine Polycarbonsäure und übliche Stabilisatoren, wie beispielsweise Magnesiumsalze und Natriumsilikat enthalten kann. Eingeschlossen unter dem Begriff "im wesentlichen" wird auch Natriumpercarbonat, das bereits eine Umhüllung aus stabilisierend wirkenden Komponenten, beispielsweise ausgewählt aus der Reihe der Phosphonate, Phosphate, Soda, Wasserglas, Magnesiumsalze, Aminocarboxylate und Aminophosphonate sowie polymerer Hydroxycarboxylate enthält. Im Prinzip kann es sich bei gegebenenfalls bereits anwesenden Hüllkomponenten auch um bekannte Borverbindungen handeln, was aber weniger zweckmäßiger erscheint, sofern umhüllte Natriumpercarbonatpartikel mit einem niedrigen Borgehalt hergestellt werden sollen.

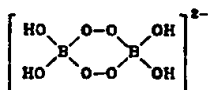
Das im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Natriumpercarbonat kann nach einem üblichen Verfahren hergestellt worden sein. Zu den üblichen Herstellverfahren zählen insbesondere sogenannte Naßverfahren, wobei Soda und Wasserstoffperoxid in wäßriger Phase umgesetzt und Natriumpercarbonat zur Kristallisation gebracht wird, sogenannte Sprühverfahren, wobei eine Soda und Wasserstoffperoxid enthaltende wäßrige Lösung in einem

- 7 -

Wirbelschichttrockner auf Natriumpercarbonatkeime aufgesprüht wird sowie sogenannte Trockenverfahren, wobei eine konzentrierte Wasserstoffperoxidlösung mit wasserfreier Soda zur Reaktion gebracht wird. Sofern erwünscht, kann sich an ein übliches Herstellungsverfahren ein übliches Coatingsverfahren anschließen.

Die erfindungsgemäßen umhüllten Natriumpercarbonatpartikel enthalten in ihrer stabilisierenden Hülle persauerstoffhaltige Reaktionsprodukte, wie sie aus der Umsetzung eines Dialkalimetalltetaborats oder Alkalimetallpentaborats mit wäbrigem Wasserstoffperoxid entstehen und unter üblichen Trocknungsbedingungen damit umhüllter Natriumpercarbonatpartikel teilweise oder vollständig entwässert werden; mit der Trocknung und Entwässerung können gleichzeitig Schmelzprozesse einhergehen.

Ob es sich bei den resultierenden persauerstoffhaltigen Borverbindungen um reine Addukte von Wasserstoffperoxid an das Tetra- oder Pentaborat oder um Verbindungen mit dem Strukturelement $-B-O-O-H$ oder $-B-O-O-B-$ handelt, ist derzeit nicht bekannt. Es wird auch nicht ausgeschlossen, daß es während des herstellungsbedingten Trocknungsprozesses gegebenenfalls teilweise zu einer Disproportionierung des/der persauerstoffhaltigen Tetra- und Pentaborate kommt, so daß in der Hülle gegebenenfalls eine Borsäure und ein Perborat mit dem vom sogenannten Natriumperboratmonohydrat bekannten Strukturelement der Formel

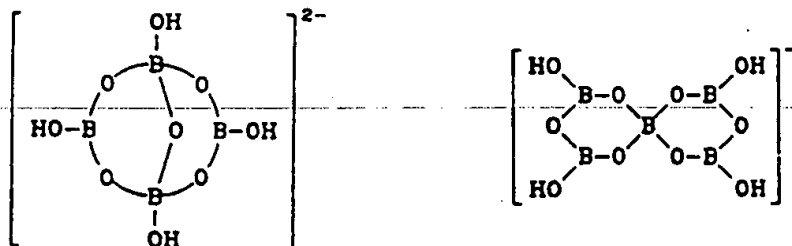


nebeneinander vorliegen.

- 8 -

Die zur Bildung der vorgenannten persauerstoffhaltigen Borverbindungen eingesetzten Tetra- und Pentaborate weisen gemäß Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemie, 5. ed. (1985), Vol. A4, 270 folgende

Struktur des Anions auf:



Das Tetra- und Pentaborat enthalten als Kation Lithium, Natrium oder Kalium, wobei Natrium bevorzugt wird.

Bevorzugte umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthalten in der Umhüllung als persauerstoffhaltige Borverbindung ein sogenanntes Perborax der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und m eine ganze Zahl von 0 bis 9 bedeuten. Vorzugsweise sind pro Mol Tetraborat 2 bis 4 Mol Wasserstoffperoxid und 0 bis 2 Mol Wasser gebunden; besonders bevorzugt enthält die Umhüllung im wesentlichen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$.

- 9 -

Die Umhüllung kann außer den erfindungsgemäßen persauerstoffhaltigen Perborverbindungen, wie insbesondere Perborax der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$, in gleichmäßiger Verteilung zusätzlich andere bekannte stabilisierend wirkende Hüllkomponenten enthalten, beispielsweise solche wie sie im einleitenden Teil bereits erwähnt wurden.

Sofern erwünscht, können sich auf der erfindungsgemäßen Umhüllung weitere Hüllschichten befinden, welche andere Stabilisatoren als die erfindungsgemäß eingesetzten persauerstoffhaltigen Perborverbindungen enthalten, ferner gegebenenfalls Hüllschichten, enthaltend einzelne Bestandteile üblicher Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, beispielsweise Zeolithe. Diese zusätzlichen Schichten können auf die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel in üblicher Weise, also insbesondere mittels Sprüh-, Misch- und Granulationsverfahren aufgebracht worden sein.

Die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel können eine recht unterschiedliche Menge Hüllmaterial aufweisen. Obgleich Hüllmengen von 1 bis über 30 Gew.-%, bezogen auf Natriumpercarbonat, möglich sind, hat sich in der Praxis eine Hüllmenge zwischen 1 und 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 6 Gew.-% als vorteilhaft erwiesen. Mit diesen begrenzten Mengen wird einerseits eine gute Stabilisierung des Natriumpercarbonats gegen den Verlust an Aktivsauerstoff während der feucht-warmen Lagerung in Gegenwart üblicher Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen erreicht und gleichzeitig bleibt der Borgehalt im umhüllten Natriumpercarbonat auf niedrigem Niveau.

- 10 -

Wie bereits angesprochen, kann die ein- der mehrschichtige Umhüllung der erfindungsgemäßen Natriumpercarbonatpartikel außer den Reaktionsprodukten aus Wasserstoffperoxid mit einem Tetra- oder Pentaborat auch andere Hüllkomponenten enthalten; zweckmäßigerweise enthält die gesamte Umhüllung mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der genannten Reaktionsprodukte aus Wasserstoffperoxid mit einem Tetra- oder Pentaborat und weniger als 50 Gew.-% und insbesondere weniger als 30 Gew.-% an anderen stabilisierend wirkenden Verbindungen. Erfindungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel mit einer einzigen Hüllschicht, welche im wesentlichen nur die erfindungsgemäß zu verwendenden persauerstoffhaltigen Borverbindungen enthalten, weisen in Gegenwart von Waschmittelturmpulvern eine außergewöhnlich hohe Lagerstabilität auf, wie sie bei gleichem Borgehalt unter alleiniger Verwendung von üblichem Perborat nicht erhalten wird. Dies ist äußerst überraschend, weil Perborax der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ als solches weniger stabil ist als beispielsweise Natriumperborat-monohydrat.

Die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel sind erhältlich durch Aufbringen mindestens einer persauerstoffhaltigen Borverbindung und bei Bedarf weiterer Hüllkomponenten, vorzugsweise unter Verwendung einer die Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen Lösung, auf im wesentlichen aus Natriumpercarbonat bestehende Partikel und, soweit notwendig, Trocknen der resultierenden feuchten

- 11 -

Partikel. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als persauerstoffhaltige Borverbindung ein oder mehrere Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Dialkalimetalltetra- oder Alkalimetallpentaborats mit wäßrigem Wasserstoffperoxid verwendet werden.

Vorzugsweise werden die Hüllkomponenten in Form einer oder mehrerer wäßriger Lösungen auf die Natriumpercarbonatpartikel aufgebracht. Zweckmäßigerweise wird unmittelbar das Reaktionsgemisch aus der Umsetzung eines Tetra- oder Pentaborats mit Wasserstoffperoxid verwendet.

Sofern erwünscht, können die aktivsauerstoffhaltigen Borverbindungen aus dem Reaktionsgemisch durch teilweises oder vollständiges Verdampfen anwesenden Wassers in Form einer weiter konzentrierten Lösung oder gar als Feststoff gewonnen und für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden. Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgemisch unmittelbar so hergestellt, daß die gewünschte Konzentration an persauerstoffhaltigen Borverbindungen erhalten wird. Aufgrund der hohen Löslichkeit der Reaktionsprodukte von Tetra- und Pentaboraten mit Wasserstoffperoxid gelangt man zu hochkonzentrierten Lösungen der persauerstoffhaltigen Borverbindungen. Derartige Lösungen haben den Vorteil, daß es beim Aufbringen derselben auf Natriumpercarbonatpartikel mittels einer Sprühdüse nicht zu Verstopfungen derselben und damit Betriebsstörungen kommt; gleichzeitig muß nur eine geringe Menge Wasser im Rahmen des Trocknungsprozesses entfernt werden. Bei der Herstellung des Reaktionsgemischs werden die

- 12 -

Reaktionspartner in einer solchen Menge eingesetzt, daß daraus ein Atomverhältnis Bor zu Aktivsauerstoff von 1 zu 0,2 bis 1 zu 1,5 resultiert; bevorzugt wird jedoch ein Atomverhältnis Bor zu Aktivsauerstoff von 1 zu 0,5 bis 1 zu 1,25 und insbesondere 1 zu im wesentlichen 1. Besonders bevorzugt enthält die auf die Natriumpercarbonatpartikel aufzubringende Lösung ein Perborax der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$, wobei n für eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere etwa 4, steht. Bei Verwendung einer $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ enthaltenden Lösung ist es vorteilhaft, wenn die Lösung zusätzlich einen geringen Überschuß an Wasserstoffperoxid aufweist, entsprechend einem Atomverhältnis von Bor zu Aktivsauerstoff von etwa 1 zu 1,05 bis 1,15. Derartige Lösungen lassen sich in einfacher Weise dadurch erhalten, daß in eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung unter Rühren Borax eingetragen wird. Auf die genannte Weise lassen sich Lösungen mit beispielsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, Perborax der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$, wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet, für das erfindungsgemäße Verfahren bereitstellen.

Die eine erfindungsgemäß zu verwendende persauerstoffhaltige Borverbindung läßt sich mittels üblicher Verfahren ein oder mehrstufig sowie diskontinuierlich oder kontinuierlich auf im wesentlichen aus Natriumpercarbonat bestehende Partikel aufbringen. Die zu umhüllenden Partikel können hierbei entweder trocken sein oder Restfeuchte aus dem Herstellungsverfahren enthalten; einsetzbar ist somit auch beispielsweise zentrifugenfeuchtes oder

- 13 -

partiell getrocknetes Natriumpercarbonat. Durch Mischen von oberflächlich feuchtem Natriumpercarbonat mit pulverförmigem Perborax und, soweit notwendig, anschließendem Trocknen lassen sich erfindungsgemäße umhüllte Natriumpercarbonatpartikel erhalten.

Vorteilhafter ist es aber, eine Lösung der Hüllkomponenten auf Natriumpercarbonatpartikel aufzubringen. Geeignete Verfahren sind beispielsweise: Aufsprühen einer Lösung auf die Partikel unter gleichzeitigem Mischen; geeignet sind beispielsweise mit einer Sprühvorrichtung ausgestattete Mischer wie Drehrohre, Taumelmischer, Granulierteller. Eine Alternative zur obengenannten Ausführungsform besteht auch darin, Natriumpercarbonat, wie es in einem Naßverfahren erzeugt wurde, mit einer erfindungsgemäße persauerstoffhaltige Borverbindung enthaltenden wäßrigen Lösung in einer Waschvorrichtung, etwa einer Fest-Flüssig-Trennvorrichtung zu behandeln und nach Abtrennung überschüssiger Lösung das so behandelte Produkt zu trocknen; diese Ausführungsform entspricht jener der noch nicht veröffentlichten DE-Patentanmeldung P 43 06 399.3, wobei im Verfahren der genannten älteren Patentanmeldung aber eine Natriumperborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) enthaltende Lösung eingesetzt wird. Eine besonders zweckmäßige Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die wäßrige Lösung in einer Wirbelschichtvorrichtung auf die darin in fluidisiertem Zustand gehaltenen zu umhüllenden Partikel aufzusprühen. Die mit der aufgesprühten Lösung befeuchteten Partikel werden gleichzeitig oder anschließend getrocknet. Bei

- 14 -

Verwendung einer Wirbelschichtvorrichtung können das Aufsprühen und die Trocknung parallel nebeneinander erfolgen, indem zur Fluidisierung auf Trocknungstemperatur erhitzte Luft verwendet wird.

Die die erfindungsgemäß zu verwendenden persauerstoffhaltigen Borverbindungen und gegebenenfalls weitere Hüllkomponenten enthaltende Lösung kann beim Aufsprühen Raumtemperatur oder eine Temperatur bis etwa 60 °C aufweisen. Bei Verwendung besonders hochkonzentrierter Lösungen ist es zweckmäßig, diese in erwärmtem Zustand, vorzugsweise 30 bis 50 °C, einzusetzen. Im Falle der Herstellung der zu verwendenden Lösung aus einem Tetraborat oder Pentaborat und Wasserstoffperoxid unmittelbar vor der Verwendung derselben wird die Temperatur der Lösung aufgrund der Lösungs- und Reaktionswärme etwa in dem genannten Bereich liegen. Anstelle der Herstellung der Lösung aus den Reaktionspartnern kann diese auch durch Auflösen von Perborax, wie es beispielsweise in der DE-PS 548 432 beschrieben wird und der Bruttoformel von etwa $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ entspricht, in Wasser erzeugt werden; bei Raumtemperatur kann bis zu 1 kg Perborax in 1 l Wasser gelöst werden.

Die Trocknung des durch Besprühen erhaltenen feuchten umhüllten Natriumpercarbonats erfolgt unter Bedingungen wie sie bei der Trocknung von Natriumpercarbonat allgemein üblich sind. Die Trocknungstemperatur wird somit im Bereich zwischen 30 und 90 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 80 °C und insbesondere zwischen 50 und 70 °C, liegen. Unter Trocknungstemperatur wird hierbei die Temperatur der

- 15 -

zu trocknenden Partikel verstanden. Im Falle der besonders bevorzugten Durchführung des Verfahrens in einem Wirbelschichttrockner liegt somit die Wirbelschichttemperatur im Bereich der vorgenannten Temperaturen; die Eintrittstemperatur des Trocknungsgases in den Wirbelschichttrockner wird demgemäß oberhalb der Wirbelschichttemperatur liegen.

Die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel lassen sich als Bleichkomponente in Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen verwenden. Erfindungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß das darin enthaltene Natriumpercarbonat eine unerwartet hohe Lagerstabilität aufweist, so daß es während der üblichen Lagerung derartiger Mittel nur zu einem sehr langsamen Verlust an Aktivsauerstoff kommt. Die Lagerstabilität erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonats in den genannten Mitteln übersteigt jene, welche mit vorbekannten umhüllten Natriumpercarbonatpartikeln bei vergleichbarer Hüllmenge und hohem Ausgangs-O₂-Gehalt erhalten wurde.

Die erfindungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat enthaltenden Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen bestehen aus 1 bis 99 Gew.-% des umhüllten Natriumpercarbonat und aus in der restlichen Menge bis 100 Gew.-% anderen üblichen Komponenten derartiger Mittel. Während in Waschmitteln der Gehalt an Natriumpercarbonat in der Regel 20 Gew.-% nicht übersteigt, kann er in Bleichmitteln und Reinigungsmitteln deutlich höher liegen.

- 16 -

Die erfindungsgemäß umhülltes Natriumpercarbonat enthaltenden Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen enthalten außer der genannten Aktivsauerstoffverbindung für derartige Mittel übliche weitere Komponenten in üblicher Konzentration. Unter den weiteren Komponenten sind insbesondere zu nennen:

1. Oberflächenaktive Mittel aus der Reihe der kationischen, anionischen, nicht ionischen, amphoteren oder ampholytischen oberflächenaktiven Mittel.
2. Anorganische und/oder organische Builder, deren Hauptwirkung darin besteht, die für die Härte des Wassers verantwortlichen Metallionen zu sequestrieren beziehungsweise komplexieren, beispielsweise Zeolithe, Polyphosphate, Aminopolyessigsäuren und Aminopolyphosphonsäuren sowie Polyoxycarbonsäuren.
3. Alkalische und anorganische Elektrolyte, wie beispielsweise Alkanolamine und Silikate, Carbonate und Sulfate.
4. Bleichaktivatoren aus der Reihe der N-Acyl-verbindungen und O-Acyl-verbindungen, beispielsweise Tetraacetythylenediamin (TAED).
5. Weitere Bestandteile der Mittel können sein, Stabilisatoren für Peroxide, wie insbesondere Magnesiumsalze, Antidepositionsmittel, optische Aufheller, Schauminhibitoren, Enzyme,

- 17 -

Desinfektionsmittel, Korrosionsinhibitoren, Duftstoffe, Farbstoffe und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes. Bezüglich einzelner unter die Stoffklassen 1 bis 5 zählender Verbindungen wird beispielhaft auf die DE-OS 33 21 082, Seiten 14-30 verwiesen.

Die erfindungsgemäß umhüllten Natriumpercarbonatpartikel weisen sowohl per se als auch in Abmischung mit Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittelzusammensetzungen eine überraschend hohe Aktivsauerstoffstabilität auf. Diese hohe Stabilisierung wird überraschenderweise mit einer Hüllmaterialmenge im Bereich von wenigen Prozent, bezogen auf Natriumpercarbonat, erzielt. Es war zwar bekannt, daß Borsäuren, Borate und Natriumperborat als Hüllkomponente eine gute Wirksamkeit entfalten, jedoch übersteigt die Wirksamkeit der erfindungsgemäß vorzugsweise zu verwendenden persauerstoffhaltigen Borverbindungen diejenige der vorbekannten Borverbindungen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in technisch einfacher Weise durchführen: Aufgrund der sehr hohen Löslichkeit von Perborax und anderen erfindungsgemäß zu verwendenden persauerstoffhaltigen Borverbindungen kann eine wirksame Hüllschicht in einer einzigen Prozeßstufe erzielt werden. Ferner werden betriebsbedingte Störungen durch Verstopfen der Düse vermieden; zudem wird der Energieaufwand für die Trocknung sehr niedrig gehalten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

- 18 -

Beispiel 1

Natriumpercarbonat, hergestellt durch Umsetzen von Soda mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Phase, mit einem Aktivsauerstoffgehalt (O_a) von 14,2 Gew.-% wurde in einem Mischer mit einer Perborax der allgemeinen Formel $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$ enthaltenden Lösung umhüllt:

Durch Auflösen von 100,2 g Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$) in 115,4 g einer 35 gew.-%igen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung unter Rühren und mäßiger Selbsterwärmung wird die Lösung für die Umhüllung erzeugt. Die Lösung enthält 41 Gew.-% $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$ und 2,2 Gew.-% H_2O_2 ; das Atomverhältnis Bor und Aktivsauerstoff in der Lösung beträgt 1 zu 1,13.

1500 g Natriumpercarbonat werden in einem Pflugschar-Labormischer mit 183 g der vorgenannten Lösung besprüht, das feuchte Produkt in einem Wirbelschichttrockner bei 60 °C getrocknet.

O_a -Gehalt des umhüllten Natriumpercarbonats: 14,4 Gew.-%; Borgehalt des umhüllten Natriumpercarbonats: 0,51 Gew.-%, berechnet aus aufgebrachter Menge $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O_2$ und bezogen auf umhülltes Natriumpercarbonat. Die O_a -Stabilität des einem handelsüblichen zeolithhaltigen Waschmittelturmpulver (Persil Supra TP) zugemischten umhüllten Natriumpercarbonats - 15 Gew.-teile umhülltes Natriumpercarbonat und 85 Gew.-teile Turmpulver - bei feucht-warmer Lagerung des Gemischs in Waschmittelpakten folgt aus der Tabelle.

- 19 -

Beispiel 2

Natriumpercarbonat (gemäß Beispiel 1) wurde in einem Wirbelschichttrockner mit einer Perborax

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$) enthaltenden Lösung besprüht und gleichzeitig getrocknet.

Herstellung der Lösung durch Auflösen von Borax in 19,5 gew.-%iger H_2O_2 -Lösung. Gehalt an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ 31,2 Gew.-%; Atomverhältnis Bor zu Aktivsauerstoff gleich 1 zu 1. Die Lösung wurde mittels einer Zweistoffdüse bei einer Wirbelschichttemperatur von 50 °C (Eintrittstemperatur der Trocknungsluft 110 °C) auf das Percarbonat gesprüht. Die Sprühmenge entsprach 5 Gew.-Teile Perborax pro 100 Gew.-teile Natriumpercarbonat; O_a -Gehalt des umhüllten Natriumpercarbonats 14,2 Gew.-%. Die O_a -Stabilität des einem Waschmittelpulver zugemischten umhüllten Natriumpercarbonats folgt aus der Tabelle (Turmpulver und Mischungsverhältnis wie in Beispiel 1).

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde mit den Unterschied wiederholt, daß die Sprühlösung Perborax der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$ enthielt; Gehalt 28,7 Gew.-%; Atomverhältnis Bor zu Aktivsauerstoff 1 zu 1.

Hüllmenge 5 Gew.-%, bezogen auf Natriumpercarbonat.

O_a -Gehalt des umhüllten Natriumpercarbonats 14,0 Gew.-%. Die O_a -Stabilität in einem Waschmittelturmpulver ist wieder der Tabelle zu entnehmen (Turmpulver und Mischungsverhältnis wie in Beispiel 1).

- 20 -

Beispiel 4

Zentrifugenfeuchtes Natriumpercarbonat, hergestellt durch Umsetzung von Soda mit Wasserstoffperoxid in wäßriger Phase in Gegenwart von Kochsalz und Natriumhexametaphosphat und Kristallisation wurde auf der Zentrifuge nach Abtrennen der Mutterlauge mit einer Perborax-Lösung (33 Gew.-%, bezogen auf $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$) in Form einer Wäsche nachbehandelt und anschließend in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Die aufgebrachte Menge $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}_2$ entsprach 2,5 Gew.-%, bezogen auf Natriumpercarbonat, der Borgehalt ca. 0,3 Gew.-%. O_a -Gehalt des gecoateten Percarbonats 14,2 Gew.-%. Die Lagerstabilität folgt aus der Tabelle.

Vergleichsbeispiel 1

Gemäß dem Verfahren der DE-PS 28 00 916 wurde Natriumpercarbonat mit 5 Gew.-% Orthoborsäure, bezogen auf Natriumpercarbonat, umhüllt (analog Beispiel A6 der genannten DE-Patentschrift). O_a -Gehalt des umhüllten Natriumpercarbonats 13,4 Gew.-%; Borgehalt, bezogen auf umhülltes Natriumpercarbonat 0,83 Gew.-%. Die Stabilitätsdaten während der Lagerung in der Waschmittelmischung folgen aus der Tabelle.

- 21 -

Vergleichsbeispiel 2

Natriumpercarbonat wurde mit einer wäßrigen Boraxlösung (Konzentration 35 Gew.%) in einem Mischer (analog Beispiel 1) besprüht, wobei die aufgesprühte Menge Borax 5 Gew.-teile auf 100 Gew.-teile Natriumpercarbonat betrug; anschließend wurde bei 70 °C getrocknet.

O_a-Gehalt 13,5 Gew.-%; Borgehalt des umhüllten Percarbonats: 0,55 Gew.-%, berechnet aus aufgebrachtem Borax unter der Annahme, daß bei der Trocknung Borax in Na₂B₄O₇ · 5 H₂O überführt wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Natriumpercarbonat wurde gemäß DE-PS 28 10 379 mit Natriumperborat und Wasserglas umhüllt. Die Hüllmenge entsprach 6 Gew.-% Natriumperboratmonohydrat und 1 Gew.-% Wasserglas. O_a-Gehalt des umhüllten Natriumpercarbonats 14,3 Gew.-%; Bor-Gehalt des umhüllten Natriumpercarbonats (berechnet aus aufgebrachter Menge NaBO₂ · H₂O₂) 0,62 Gew.-%. Die Stabilitätsdaten in einer Waschmittelzusammensetzung folgen aus der Tabelle.

Zur Beurteilung der Stabilität wurde umhülltes Natriumpercarbonat der Beispiele und Vergleichsbeispiele jeweils in Abmischung mit einem handelsüblichen phosphatfreien aber zeolithhaltigen

- 22 -

Waschmittelturmpulver (Persil Supra TP) - Mischungsverhältnis 15 zu 85 - in geschlossenen Waschmittelpaketen (0,4 l) in einem Klimaschrank bei konstant 30 °C und 80 % relativer Feuchte gelagert.

Die Ergebnisse des in üblicher Weise zu Beginn, nach 2, 4 und 8 Wochen Lagerung bestimmten Aktivsauerstoffgehalts der Abmischungen folgen aus der Tabelle. Bei etwa gleichem Borgehalt zeigen erfindungsgemäß umhüllte Natriumpercarbonat-Partikel eine höhere Lagerstabilität als die mit Borsäure, Borax oder Perboratmonohydrat umhüllten Natriumpercarbonatpartikel.

T a b e l l e (Lagerstabilität)

Beispiel Nr.	Coatungssubstanz Menge (Gew.-%)	gecoatetes Natriumper- carbonat Schüttdichte (g/l)	O ₂ (Gew.-%) absolut im Natriumpercarbonat in der Waschmittelzusammensetzung Start 2 W. 4 W. 8 W.	Rest O ₂ (%) nach 8 Wochen
1	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4 H ₂ O ₂ 5 %	1050	14,4 13,8 13,7	86,8
2	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4 H ₂ O ₂ 5 %	970	14,2 13,9 12,6	80,9
3	Na ₂ B ₄ O ₇ · 2 H ₂ O ₂ 5 %	990	14,0 13,3 12,9	80
4	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4 H ₂ O ₂ 2,5 %	920	14,2 13,9 12,8	76,7
Vergleichs- beispiele				
VB 1	B(OH) ₃ 5 %	970	13,4 12,7 11,3	61,9
VB 2	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O ₂ 5 %	960	13,5 12,3 11,9	71
VB 3	NaBO ₂ · H ₂ O ₂ 6 %	940	14,3 13,3 12,8	70

Patentansprüche

1. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel, bestehend aus einem Kern aus im wesentlichen Natriumpercarbonat und einer Umhüllung, welche mindestens eine persauerstoffhaltige Borverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als persauerstoffhaltige Borverbindung ein oder mehrere Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Dialkalimetalltetra- oder Alkalimetallpenta- borats mit wäßrigem Wasserstoffperoxid anwesend sind.
2. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die persauerstoffhaltige Borverbindung in der Umhüllung ein Perborax der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2 \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ist, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4, und m eine ganze Zahl von 0 bis 9, vorzugsweise 0 bis 2, bedeuten.
3. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die auf Natriumpercarbonat bezogene Menge Umhüllung 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, ausmacht.

- 25 -

4. Umhüllte Natriumpercarbonatpartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Umhüllung aus mehr als 50 Gew.-%,

vorzugsweise mehr als 70 Gew.-%, der

Reaktionsprodukte aus Wasserstoffperoxid mit einem

Tetra- oder Pentaborat und weniger als 50 Gew.-%,

vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, anderen

stabilisierend wirkenden Verbindungen besteht.

5. Verfahren zur Herstellung umhüllter

Natriumpercarbonatpartikel, bestehend aus einem

Kern aus im wesentlichen Natriumpercarbonat und

einer Umhüllung aus einer oder mehreren

Hüllkomponenten, darunter mindestens einer

persauerstoffhaltigen Borverbindung, durch

Aufbringen mindestens einer persauerstoffhaltigen

Borverbindung und bei Bedarf weiterer

Hüllkomponenten, vorzugsweise unter Verwendung

einer die Hüllkomponenten enthaltenden wäßrigen

Lösung, auf im wesentlichen aus Natriumpercarbonat

bestehende Partikel und, soweit notwendig, Trocknen

der feuchten Partikel,

dadurch gekennzeichnet,

daß man als persauerstoffhaltige Borverbindung ein

oder mehrere Reaktionsprodukte aus der Umsetzung

eines Dialkalimetalltetra- oder

Alkalimetallpentaborats mit wäßrigem

Wasserstoffperoxid verwendet.

- 26 -

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die genannten Reaktionsprodukte in Form
einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise des
Reaktionsgemischs, verwendet, wobei die genannte
Lösung Bor und Aktivsauerstoff im Atomverhältnis
von 1 zu 0,2 bis 1 zu 1,5, vorzugsweise 1 zu 0,5
bis 1 zu 1,25 und insbesondere 1 zu 1 im wesentlichen
1, enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aufzubringende Lösung ein Perborax der
allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$, wobei n für
eine ganze Zahl von 1 bis 4 und vorzugsweise 2 bis
4 steht, enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die aufzubringende Lösung 20 bis 50 Gew.-%,
insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, Perborax der
allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$, wobei n eine
ganze Zahl von 2 bis 4, insbesondere 4, bedeutet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine die persauerstoffhaltige
Borverbindung enthaltende wäßrige Lösung entweder
in einem Mischer oder in einer Wirbelschicht-
vorrichtung auf im wesentlichen aus
Natriumpercarbonat bestehende Partikel aufsprüht

- 27 -

und gleichzeitig oder anschließend die resultierenden feuchten Partikel bei 30 bis 90 °C, vorzugsweise bei 50 bis 80 °C, trocknet.

-
10. Wasch-, Reinigungs- und Bleichmittel-
zusammensetzungen, enthaltend umhüllte
Natriumpercarbonatpartikel gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 3 oder erhalten nach einem der
Ansprüche 4 bis 9.
-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 94/00576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01B15/10 C11D17/00 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C01B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,26 51 442 (DEGUSSA) 8 June 1978 cited in the application see page 4, paragraph 2 -paragraph 3 see page 5, paragraph 2 -paragraph 3 see claim 1; examples ---	1,3
A	TENSIDE vol. 23, no. 2, April 1986, MUNCHEN DE pages 73 - 75 G. HELLER, A. PAWEL 'Peroxoborate' see page 73, column 1, paragraph 3 - column 2, paragraph 1 ---	1,2
A	EP,A,0 487 256 (KAO CORPORATION) 27 May 1992 cited in the application see page 3, line 12 - page 4, line 17 see examples 1-3 ---	1-5,7,8, 10

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 1994

Date of mailing of the international search report

13.06.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Patent Application No

PCT/EP 94/00576

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 419 252 (DEGUSSA) 5 October 1979 cited in the application see the whole document ---	1,3-6,9
A	FR,A,2 255 367 (KAO SOAP CO. LTD.) 18 July 1975 cited in the application see page 3, line 10 - line 24 see claims 1,2 ---	1,3,4
A	FR,A,2 528 447 (KAO CORPORATION) 16 December 1983 cited in the application see page 5, line 6 - page 6, line 7 see page 8, line 1 - line 14 see examples 4,9,15,21 see claims 1-6 ---	1,3-5,10
A	GB,A,1 575 792 (INTEROX) 1 October 1980 see page 1, line 86 - page 2, line 32 see page 2, line 98 - page 3, line 20 see page 3, line 95 - line 120 -----	1,3-5,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00576

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2651442	08-06-78	AT-B- 356064	10-04-80
		BE-A- 860762	10-05-78
		CA-A- 1100827	12-05-81
		CH-A- 636828	30-06-83
		FR-A, B 2379474	01-09-78
		FR-A, B 2379475	01-09-78
		FR-A, B 2379476	01-09-78
		GB-A- 1563458	26-03-80
		JP-A- 56155003	01-12-81
		JP-A- 53060895	31-05-78
		JP-B- 60046043	14-10-85
		SE-B- 429329	29-08-83
		SE-A- 7710931	12-05-78
		SU-A- 1060100	07-12-83
		US-A- 4156039	22-05-79
EP-A-0487256	27-05-92	JP-A- 4187508	06-07-92
FR-A-2419252	05-10-79	DE-A- 2810379	13-09-79
		AT-B- 362748	10-06-81
		BE-A- 874632	05-09-79
		CA-A- 1113316	01-12-81
		CH-A- 640484	13-01-84
		GB-A, B 2020259	14-11-79
		JP-C- 1443794	08-06-88
		JP-A- 54127900	04-10-79
		JP-B- 62051883	02-11-87
		SE-B- 437976	25-03-85
		SE-A- 7902164	11-09-79
		US-A- 4194025	18-03-80
FR-A-2255367	18-07-75	JP-C- 941072	20-02-79
		JP-A- 50092895	24-07-75
		JP-B- 53015717	26-05-78
		CA-A- 1033629	27-06-78
		DE-A, B, C 2458326	03-07-75
		GB-A- 1458989	22-12-76
		US-A- 3979318	07-09-76
FR-A-2528447	16-12-83	JP-C- 1341104	14-10-86

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00576

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2528447		JP-A- 58217599	17-12-83
		JP-B- 61004879	13-02-86
		JP-C- 1395026	11-08-87
		JP-A- 59083912	15-05-84
		JP-B- 62001563	14-01-87
		CA-A- 1202854	08-04-86
		DE-A- 3321082	15-12-83
		DE-A- 3348394	05-09-91
		GB-A, B 2123044	25-01-84
	US-A- 4526698	02-07-85	

GB-A-1575792	01-10-80	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/00576

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C01B15/10 C11D17/00 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C01B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,26 51 442 (DEGUSSA) 8. Juni 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Seite 5, Absatz 2 - Absatz 3 siehe Anspruch 1; Beispiele ---	1,3
A	TENSIDE Bd. 23, Nr. 2, April 1986, MUNCHEN DE Seiten 73 - 75 G. HELLER, A. PAWEL 'Peroxoborate' siehe Seite 73, Spalte 1, Absatz 3 - Spalte 2, Absatz 1 --- -/--	1,2

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juni 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13.06.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. 070 330 2000

Bevollmächtigter Bediensteter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

m. des Aktenzeichen

T/EP 94/00576

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 487 256 (KAO CORPORATION) 27. Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 12 - Seite 4, Zeile 17 siehe Beispiele 1-3 ---	1-5,7,8, 10
A	FR,A,2 419 252 (DEGUSSA) 5. Oktober 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,3-6,9
A	FR,A,2 255 367 (KAO SOAP CO. LTD.) 18. Juli 1975 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 10 - Zeile 24 siehe Ansprüche 1,2 ---	1,3,4
A	FR,A,2 528 447 (KAO CORPORATION) 16. Dezember 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 7 siehe Seite 8, Zeile 1 - Zeile 14 siehe Beispiele 4,9,15,21 siehe Ansprüche 1-6 ---	1,3-5,10
A	GB,A,1 575 792 (INTEROX) 1. Oktober 1980 siehe Seite 1, Zeile 86 - Seite 2, Zeile 32 siehe Seite 2, Zeile 98 - Seite 3, Zeile 20 siehe Seite 3, Zeile 95 - Zeile 120 -----	1,3-5,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 94/00576

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2651442	08-06-78	AT-B- 356064	10-04-80
		BE-A- 860762	10-05-78
		CA-A- 1100827	12-05-81
		CH-A- 636828	30-06-83
		FR-A, B 2379474	01-09-78
		FR-A, B 2379475	01-09-78
		FR-A, B 2379476	01-09-78
		GB-A- 1563458	26-03-80
		JP-A- 56155003	01-12-81
		JP-A- 53060895	31-05-78
		JP-B- 60046043	14-10-85
		SE-B- 429329	29-08-83
		SE-A- 7710931	12-05-78
		SU-A- 1060100	07-12-83
		US-A- 4156039	22-05-79

EP-A-0487256	27-05-92	JP-A- 4187508	06-07-92

FR-A-2419252	05-10-79	DE-A- 2810379	13-09-79
		AT-B- 362748	10-06-81
		BE-A- 874632	05-09-79
		CA-A- 1113316	01-12-81
		CH-A- 640484	13-01-84
		GB-A, B 2020259	14-11-79
		JP-C- 1443794	08-06-88
		JP-A- 54127900	04-10-79
		JP-B- 62051883	02-11-87
		SE-B- 437976	25-03-85
		SE-A- 7902164	11-09-79
		US-A- 4194025	18-03-80

FR-A-2255367	18-07-75	JP-C- 941072	20-02-79
		JP-A- 50092895	24-07-75
		JP-B- 53015717	26-05-78
		CA-A- 1033629	27-06-78
		DE-A, B, C 2458326	03-07-75
		GB-A- 1458989	22-12-76
		US-A- 3979318	07-09-76

FR-A-2528447	16-12-83	JP-C- 1341104	14-10-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00576

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2528447		JP-A- 58217599	17-12-83
		JP-B- 61004879	13-02-86
		JP-C- 1395026	11-08-87
		JP-A- 59083912	15-05-84
		JP-B- 62001563	14-01-87
		CA-A- 1202854	08-04-86
		DE-A- 3321082	15-12-83
		DE-A- 3348394	05-09-91
		GB-A, B 2123044	25-01-84
		US-A- 4526698	02-07-85
GB-A-1575792	01-10-80	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)